

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 2 5 日  
Date of Application:

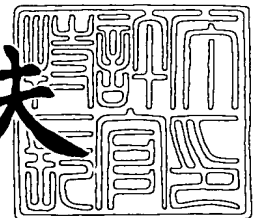
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 8 1 7 3 6  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 8 1 7 3 6 ]

出      願                      人                      富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    9 月    8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 3 5 4 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 837957F277

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/31

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 加納 丈嘉

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100101719

    【住所又は居所】 東京都港区西新橋 1 丁目 4 番 1 0 号 野口特許事務所

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 野口 恭弘

    【電話番号】 03-3519-7788

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 081571

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9909596

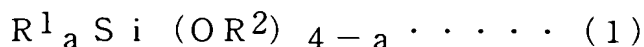
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 膜形成組成物、その製造方法、多孔質絶縁膜、およびその製造方法

【特許請求の範囲】

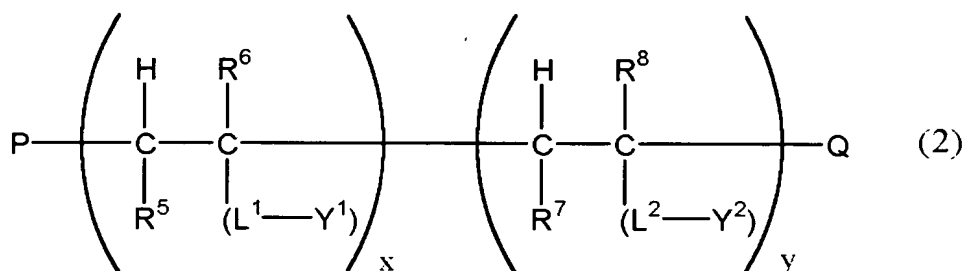
【請求項1】 下記一般式(1)で表される化合物の加水分解物および／または縮合物を含有することを特徴とする膜形成組成物。



(式中、 $R^1$ は少なくとも1つのヘテロ原子を有する炭素数(C)10以上の有機基を表し、 $R^2$ は1価の有機基または有機ケイ素基を表し、 $a$ は1または2の整数を表す。)

【請求項2】 請求項1記載の一般式(1)で表される化合物が、i) 下記一般式(2)で表される繰り返し単位を有し、かつ、ii) 上記ポリマー末端基PまたはQの少なくとも一方は $-L^3-Si(R^3)_m(OR^4)_{3-m}$ で表されるシランカップリング基である、膜形成用組成物。

【化1】

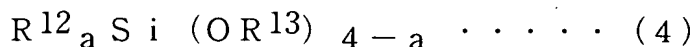


(式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を表し、 $m$ は0、1または2を表し、 $x$ は100～1mol%、 $y$ は0～99mol%の範囲を表し、PおよびQは末端基を表す。 $L^1$ 、 $L^2$ および $L^3$ はそれぞれ独立に単結合又は有機連結基を表し、 $Y^1$ および $Y^2$ はそれぞれ独立に $-N(R^9)(R^{10})$ 、 $-OH$ 、 $-NR^0COR^9$ 、 $-CON(R^9)(R^{10})$ 、 $-OR^9$ 、 $-CONR^9_2$ 、 $-COR^9$ 、 $-CO_2M$ 、 $-COOR^9$ 、又は $-SO_3M$ を表し、ここで、 $R^0$ 、 $R^9$ および $R^{10}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～8のアルキル基を表し、 $R^0$ と $R^9$ が環を形成していても良く、Mは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはオニウムを表す。)

【請求項3】 請求項2記載の一般式(1)で表される化合物、ならびに、下記一般式(3)で表される化合物および下記一般式(4)で表される化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物の加水分解物および／または縮合物を含有する膜形成組成物。

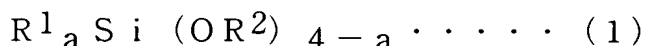


(式中、 $\text{R}^{11}$ は1価の有機基を示す。)、



(式中、 $\text{R}^{12}$ は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を表し、 $\text{R}^{13}$ は1価の有機基または有機ケイ素基を表し、 $a$ は1または2の整数を示す。)

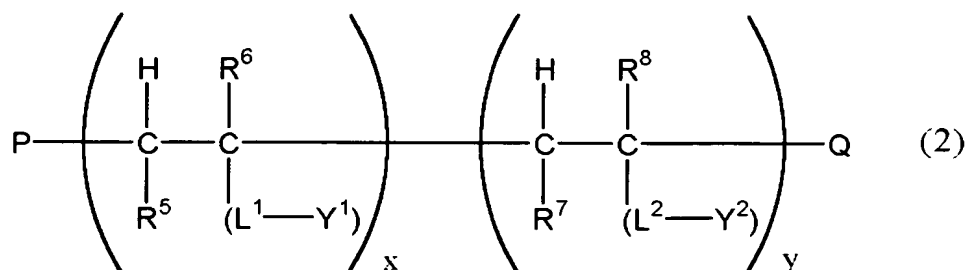
【請求項4】 下記一般式(1)で表される化合物を加水分解および／または縮合する工程を含むことを特徴とする膜形成用組成物の製造方法。



(式中、 $\text{R}^1$ は少なくとも1つのヘテロ原子を有する、炭素数10以上の有機基を表し、 $\text{R}^2$ は1価の有機基または有機ケイ素基を表し、 $a$ は1または2の整数を表す。)

【請求項5】 請求項4記載の一般式(1)で表される化合物が、i) 下記一般式(2)で表される繰り返し単位を有し、かつ、ii) 上記ポリマー末端基PまたはQの少なくとも一方は $-\text{L}^3-\text{Si}(\text{R}^3)_m(\text{OR}^4)_{3-m}$ で表されるシランカップリング基である、膜形成用組成物の製造方法。

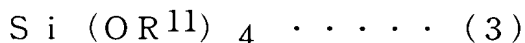
【化2】



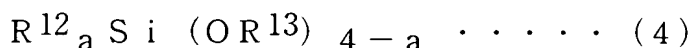
(式中、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ および $\text{R}^8$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を表し、 $m$ は0、1または2を表し、 $x$ は100～1mol%、 $y$ は0～99mol%の範囲を表し、PおよびQは末端基を表す。 $\text{L}^1$ 、 $\text{L}^2$ および $\text{L}^3$ はそれぞれ独立に単結合又は有機連結基を表し、 $\text{Y}^1$ および $\text{Y}^2$ は

それぞれ独立に  $-N(R^9)(R^{10})$ 、 $-OH$ 、 $-NR^0COR^9$ 、 $-CON(R^9)(R^{10})$ 、 $-OR^9$ 、 $-CONR^9_2$ 、 $-COR^9$ 、 $-CO_2M$ 、 $-COOR^9$ 、又は  $-SO_3M$  を表し、ここで、 $R^0$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1～8 のアルキル基を表し、 $R^0$  と  $R^9$  が環を形成していても良く、 $M$  は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはオニウムを表す。)

【請求項 6】 請求項 5 記載の一般式 (1) で表される化合物、ならびに、下記一般式 (3) で表される化合物および下記一般式 (4) で表される化合物よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種のシラン化合物を加水分解および／または縮合する工程を含む膜形成組成物の製造方法。



(式中、 $R^{11}$  は 1 価の有機基を示す。)、



(式中、 $R^{12}$  は水素原子、フッ素原子または 1 価の有機基を表し、 $R^{13}$  は 1 価の有機基または有機ケイ素基を表し、 $a$  は 1 又は 2 の整数を表す。)

【請求項 7】 請求項 1～3 いずれか 1 つに記載の膜形成組成物を用いて形成された多孔質絶縁膜。

【請求項 8】 請求項 1～3 いずれか 1 つに記載の膜形成組成物に相溶するかまたはこの中に分散しうる、沸点または分解温度が  $250 \sim 450^\circ\text{C}$  である化合物を含有せしめた膜形成組成物を基板上に塗布し乾燥する工程、および、その後、前記化合物の沸点または分解温度以上の温度で加熱分解することにより多孔質絶縁膜を形成する工程を含む、多孔質絶縁膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、絶縁膜形成用材料に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、適当な均一な厚さを有する塗膜が形成可能な、しかもクラックが生じ難く、誘電率特性などに優れた絶縁膜形成用材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、気相成長 (CVD) 法などの真空プロセスで形成されたシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG (Spin on Glass) 膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになってきている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。

#### 【0003】

しかし、無機材料の膜の中で最も低い誘電率を示すCVD- $\text{SiO}_2$ 膜でも、誘電率は約4程度である。また、低誘電率CVD膜として最近検討されている $\text{SiOF}$ 膜の誘電率は約3.3~3.5であるが、この膜は吸湿性が高く、使用しているうちに誘電率が上昇するという問題がある。

#### 【0004】

一方、2.5~3.0と低い値の誘電率を示す有機高分子膜では、ガラス転移温度が200~350℃と低く、熱膨張率も大きいことから、配線へのダメージが問題となっている。また、有機SOG膜では、多層配線パターン形成時ににおいてレジスト剥離などに用いられている酸素プラズマアッシングにより酸化を受け、クラックを生じるという欠点がある。

また、有機SOGを含む有機系樹脂は、配線材料であるアルミニウム及びアルミニウムを主体とした合金や、銅及び銅を主体とした合金に対する密着性が低いため、配線脇にボイド (配線と絶縁材料との間にできる空隙) を生じ、そこへ水分が侵入して配線腐食を招く可能性があり、更にこの配線脇ボイドは多層配線形成するためのビアホール開口時に位置ずれが生じた際に配線層間でのショートを招き、信頼性を低下させる問題がある。

#### 【0005】

かかる状況下、絶縁性、耐熱性、耐久性に優れた絶縁膜材料として、オルガノポリシロキサンを含有する絶縁膜形成用塗布型組成物が知られている (特許文献1参照)。また、オルガノポリシロキサンを多孔質にして誘電率を下げる方法が知られている。(特許文献2参照) また、C4以上の置換基を有するケイ素化合

物を用いてオルガノポリシロキサンを合成し、加熱によりC4以上のアルキル基成分を分解し多孔質絶縁膜を形成する方法が知られている。(特許文献3参照)

。

#### 【0006】

しかしながら、半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、より低誘電率でかつクラック耐性、耐熱性、化学的機械的研磨(CMP)耐性に優れる層間絶縁膜材料が求められるようになってきている。

上記のような公知のポリシロキサンを含有する絶縁膜形成材料では、誘電率特性が不十分であり、多孔化することにより誘電率特性が下がっても、膜中の孔の分布が不均一となり孔が偏在化する部分が多くなり、CMP耐性が悪いという問題点もあった。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開2001-329217号公報

##### 【特許文献2】

特開2002-285086号公報

##### 【特許文献3】

特開2000-328004号公報

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

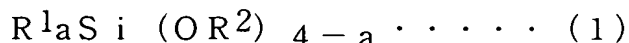
従って本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物およびこれを用いて形成されたシリコン系膜に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として使用するのに適した、適当な均一な厚さを有するシリコン系膜が形成可能な、しかも耐熱性、誘電率特性に優れ、特にCMP耐性に優れた膜形成組成物、その製造方法、これを用いた多孔質絶縁膜、およびその製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、下記的手段より達成されることが見出された。好ましい実施態様と共に記す。

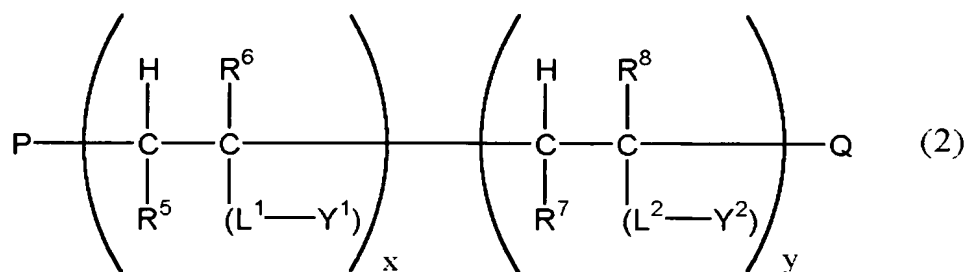
<1>下記一般式(1)で表される化合物の加水分解物および／または縮合物を含有することを特徴とする膜形成組成物。



(式中、 $R^1$ は少なくとも1つのヘテロ原子を有する炭素数(C)10以上の有機基を表し、 $R^2$ は1価の有機基または有機ケイ素基を表し、 $a$ は1または2の整数を表す。)

<2><1>記載の一般式(1)で表される化合物が、i)下記一般式(2)で表される繰り返し単位を有し、かつ、ii)上記ポリマー末端基PまたはQの少なくとも一方は $-L^3-Si(R^3)_m(OR^4)_{3-m}$ で表されるシランカップリング基である、膜形成組成物。

【化3】



(式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を表し、 $m$ は0、1または2を表し、 $x$ は100～1mol%、 $y$ は0～99mol%の範囲を表し、PおよびQは末端基を表す。 $L^1$ 、 $L^2$ および $L^3$ はそれぞれ独立に単結合又は有機連結基を表し、 $Y^1$ および $Y^2$ はそれぞれ独立に $-N(R^9)(R^{10})$ 、 $-OH$ 、 $-NR^0COR^9$ 、 $-CON(R^9)(R^{10})$ 、 $-OR^9$ 、 $-CONR^9_2$ 、 $-COR^9$ 、 $-CO_2M$ 、 $-COOR^9$ 又は $-SO_3M$ を表し、ここで、 $R^0$ 、 $R^9$ および $R^{10}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～8のアルキル基を表し、 $R^0$ と $R^9$ が環を形成していても良く、Mは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはオニウムを表す。)

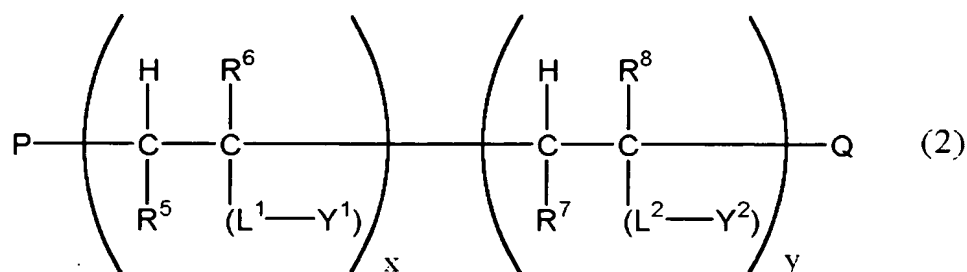
<3><2>の記載の一般式(1)で表される化合物、ならびに、下記一般式



$$S_i \text{ (OR}^{11})_4 \dots \dots (3)$$
$$R^{12}_a S_i \text{ (OR}^{13})_{4-a} \dots \dots (4)$$
$$R^1_a S i \text{ (OR}^2) \text{ }_4 - a \cdot \cdot \cdot \cdot (1)$$

< 5 > < 4 > 記載の一般式 (1) で表される化合物が、i) 下記一般式 (2) で表される繰り返し単位を有し、かつ、ii) 上記ポリマー末端基 P または Q の少なくとも一方は  $-L^3-S^i-(R^3)_m-(OR^4)_{3-m}$  で表されるシランカップリング基である、膜形成用組成物の製造方法。

【化 4】



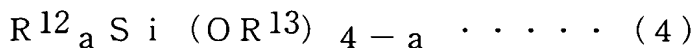
出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 3 5 4 5

R<sup>9</sup>) (R<sup>10</sup>)、-OR<sup>9</sup>、-CONR<sup>9</sup><sub>2</sub>、-COR<sup>9</sup>、-CO<sub>2</sub>M、-COOR<sup>9</sup>、又は-SO<sub>3</sub>Mを表し、ここで、R<sup>0</sup>、R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～8のアルキル基を表し、R<sup>0</sup>とR<sup>9</sup>が環を形成していても良く、Mは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはオニウムを表す。)

<6><5>記載の一般式(1)で表される化合物、ならびに、下記一般式(3)で表される化合物および下記一般式(4)で表される化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解および／または縮合する工程を含む膜形成組成物の製造方法。



(式中、R<sup>11</sup>は1価の有機基を示す。)、



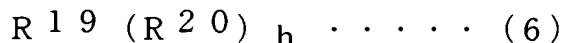
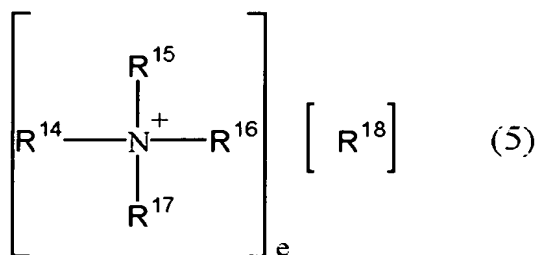
(式中、R<sup>12</sup>は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を表し、R<sup>13</sup>は1価の有機基または有機ケイ素基を表し、aは1又は2の整数を表す。)

<7>加水分解および／または縮合の反応を(B)窒素オニウム塩化合物の存在下で行う<4>～<6>いずれか1つに記載の膜形成組成物の製造方法。

<8>(B)窒素オニウム塩化合物が(B-1)窒素含有カチオン性基および(B-2)アニオン性基からなる化合物の存在下で加水分解および／または縮合する<7>に記載の膜形成組成物の製造方法。

<9>(B)窒素オニウム塩化合物が、下記一般式(5)で表される化合物および(6)で表される化合物よりなる群から選ばれた<7>または<8>記載の膜形成組成物の製造方法。

#### 【化5】



(式中、 $R^{14} \sim R^{17}$ は同一でも異なっても良く、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のヒドロキシアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数7～16のアリールアルキル基を示し、 $R^{18}$ はe個のアニオン性基を示し、eは1～4の整数を示し、 $R^{19}$ は窒素原子を含有するg個の環状カチオン性基を示し、 $R^{20}$ はハロゲン原子を含むf個のアニオン性基を示し、hは $R^{19}$ 基中のカチオン電荷を中和するために必要な $R^{20}$ の個数を示し、fは1～4の整数を示し、gは1～fの整数を示し、 $g = f * h$ である。)

<10><4>～<9>いずれか1つの製造方法により製造された膜形成組成物。

<11><1>～<3>いずれかひとつに記載の膜形成組成物を用いて形成された多孔質絶縁膜。

<12><1>～<3>いずれかひとつに記載の膜形成組成物に相溶するかまたはこの中に分散しうる、沸点または分解温度が250～450℃である化合物を含有せしめた組成物を基板上に塗布し乾燥する工程、および、その後、前記化合物の沸点または分解温度以上の温度で加熱分解することにより多孔質絶縁膜を形成する工程を含む、多孔質絶縁膜の製造方法。

<13><12>記載の化合物が、ポリアルキレンオキシド構造を有する化合物またはアクリル系重合体である多孔質絶縁膜の製造方法。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

本発明者は、本発明の絶縁膜形成用材料は、上記の通り、一般式(1)成分が絶縁膜中に均一に分散するため、加熱により一般式(1)の有機成分を分解させると膜に均一に孔が形成されることを見いだした。また、本発明者は、同時に従来よりも細かい孔が均一に形成され、従来よりCMP耐性が上がることを見いだし本発明を完成させた。

#### 【0011】

本発明において、「絶縁膜」とは、ULSIの高集積化に伴う多層配線に起因する配線遅延を防止するために配線間に埋め込まれる膜を言い、具体的には、誘

電率が 2.5 以下、好ましくは 2.1 以下である膜を言う。

#### 【0012】

本発明のポリオルガノシロキサンをベースポリマーとして含有する組成物を、浸漬またはスピンコート法などにより、シリコンウエハなどの基材に塗布すると、例えば、微細パターン間の溝を十分に埋めることができ、加熱により、有機溶剤の除去と架橋反応を行なうと、ガラス質または巨大高分子、またはその混合物を膜形成することができる。得られる膜は、耐熱性が良好で、低誘電率性、リフロー性に優れ、クラックの発生がなく、CMP 耐性に優れた、厚膜の絶縁体を形成することができる。

#### 【0013】

以下、本発明に用いられる化合物について詳述する。

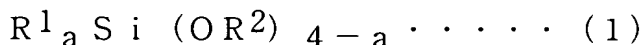
以後、本発明で使用する各種ケイ素化合物を総称して「(A) 成分」とも言い、各種の窒素オニウム塩化合物を総称して「(B) 成分」とも言う。

#### 【0014】

本発明において、(A) 成分の加水分解縮合物とは、(A) 成分を構成する化合物が加水分解の後に発生したシラノール基の縮合生成物をいう。ただし、縮合生成物において、前記シラノール基がすべて縮合している必要はなく、一部が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などを包含した概念である。

#### 【0015】

一般式 (1) で示される化合物について説明する。一般式 (1) で表される化合物を「化合物 (1)」ともいう。



(式中、 $R^1$  は少なくとも 1 つのヘテロ原子を有する炭素数 (C) 10 以上の有機基を表し、 $R^2$  は 1 価の有機基または有機ケイ素基を表し、 $a$  は 1 または 2 の整数を表す。)

上記一般式 (1) において、 $R^1$  は少なくとも 1 つのヘテロ原子を有する C 10 以上の有機基を表し、ヘテロ原子としては、N、O、または S が好ましい。 $R^2$  は 1 価の有機基または有機ケイ素基を表す。

## 【0016】

一般式(1)で表される化合物は、前記一般式(2)で表される繰り返し単位を有し、かつ、上記ポリマー末端基PまたはQの少なくとも一方は $-L^3-Si(R^3)_m(OR^4)_{3-m}$ で表されるシランカップリング基であることが更に好ましく、Pが上記のシランカップリング基でありQが水素であることが特に好ましい。

## 【0017】

前記一般式(2)で表される化学構造において、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数8以下の炭化水素基を表し、炭素数8以下の炭化水素基としては、特に限定されないが直鎖、分岐または環状のアルキル基が好ましい。アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられ、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、更に水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ は、好ましくは水素原子、メチル基又はエチル基である。

## 【0018】

$L^1$ 、 $L^2$ および $L^3$ は単結合又は有機連結基を表す。ここで、有機連結基とは、非金属原子からなる2価の連結基を示し、具体的には、1個から60個までの炭素原子、0個から10個までの窒素原子、0個から50個までの酸素原子、1個から100個までの水素原子、及び0個から20個までの硫黄原子から成り立つものである。 $L^3$ の具体例はアルキレンチオ基が挙げられ、トリメチレンチオ基が例示できる。

$Y^1$ および $Y^2$ はそれぞれ独立に $-N(R^9)(R^{10})$ 、 $-OH$ 、 $-NR^0CO$ 、 $R^9$ 、 $-CON(R^9)(R^{10})$ 、 $-OR^9$ 、 $-CONR^9_2$ 、 $-COR^9$ 、 $-CO_2M$ 、 $-COOR^9$ 又は $-SO_3M$ を表し、ここで、 $R^0$ 、 $R^9$ および $R^{10}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表し、 $R^0$ と $R^9$ が環を形成し

ていても良く、Mは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはオニウムを表す。また、 $-N(R^9)(R^{10})$ について $R^9$ 、 $R^{10}$ がお互い結合して環を形成していてもよく、また、形成された環は酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含むヘテロ環であってもよい。

#### 【0019】

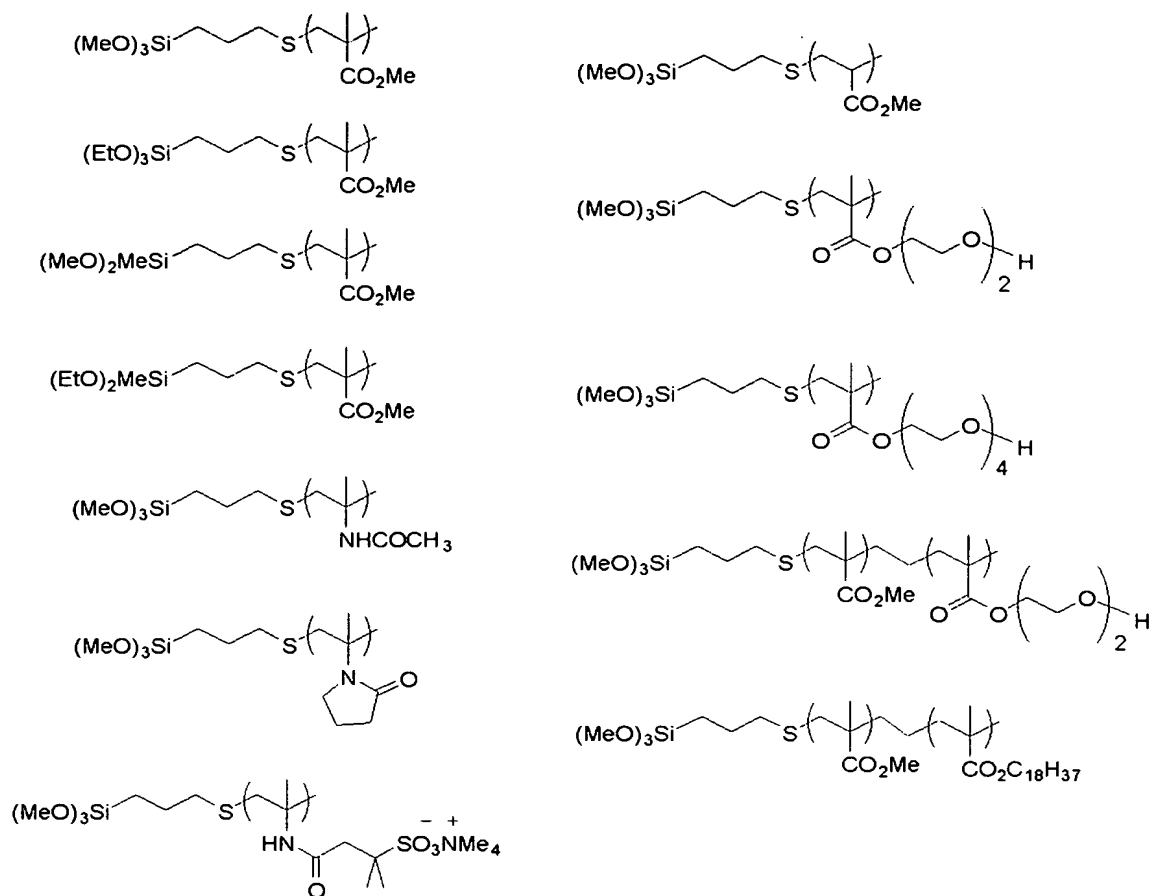
$R^0$ 、 $R^9$ および $R^{10}$ としてはそれぞれ独立に、水素原子または炭素数8以下の炭化水素基を表す。炭化水素基としては、アルキル基、アリール基などが挙げられ、炭素数8以下の直鎖、分岐又は環状のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。

Mで表されるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが例示できる。アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウムなどが例示できる。オニウムとしては、アンモニウムなどが例示できる。

#### 【0020】

以下に一般式(1)で表される化合物の末端部分構造の具体例を繰り返し単位と共に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

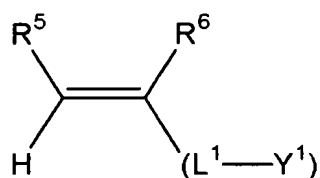
## 【化 6】



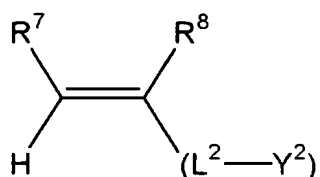
## 【0021】

上記の一般式(2)で表される化合物は、下記一般式(7)および(8)で表される不飽和化合物と、下記一般式(9)で表されるメルカプト基を有するシラン化合物を用いてラジカル重合により合成することができる。メルカプト基を有するシラン化合物(9)が連鎖移動能を有するため、ラジカル重合においてポリマー主鎖末端にシランカップリング基が導入されたポリマーを合成することができる。

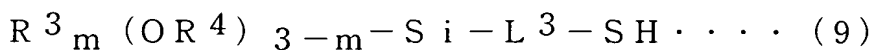
## 【化 7】



一般式 (7)



一般式 (8)



## 【0022】

上記式 (7)、(8) および (9) において、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^8$ 、 $\text{L}^1$ 、 $\text{L}^2$ 、 $\text{L}^3$ 、 $\text{Y}^1$  および  $\text{Y}^2$  は前述した一般式 (2) のものと同義である。また、これらの化合物は市販されており、また、容易に合成することもできる。

【0023】 一般式 (7) または (8) で表されるエチレン性不飽和単量体としては、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体、エチレン性不飽和ニトリル単量体、芳香族ビニル単量体、エチレン性不飽和カルボン酸単量体、エチレン性不飽和カルボン酸アミドなどが挙げられる。なかでも、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体、芳香族ビニル単量体が好ましく、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体がより好ましく使用される。

【0024】 エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体としては、例えば、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸  $\beta$ -ヒドロキシエチル、アクリル酸  $\beta$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸  $\beta$ -ヒドロキシエチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、アクリルアミドなどが挙げられる。エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体のアルコキシ基としては、エチレンオキ



シ基またはエチレンオキシ基を繰り返し単位として有することが好ましい。

【0025】 芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、モノクロルスチレン、ビニルトルエンなどが挙げられる。エチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸；イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、ブテントリカルボン酸などのエチレン性不飽和多価カルボン酸；イタコン酸モノエチルエステル、フマル酸モノブチルエステル、マレイン酸モノブチルエステルなどのエチレン性不飽和多価カルボン酸の部分エステル；などを挙げることができる。なかでも、エチレン性不飽和モノカルボン酸が好ましく、メタクリル酸がより好ましく使用できる。

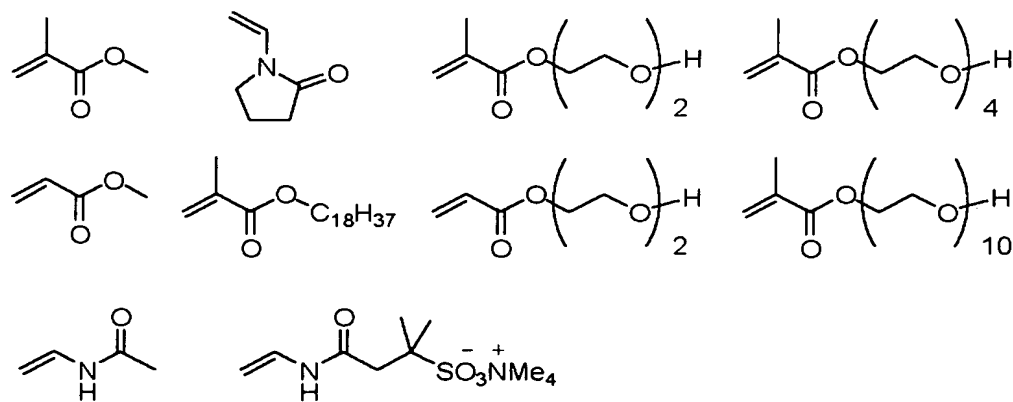
【0026】 エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。なかでも、アクリロニトリルが好ましく使用できる。

【0027】 エチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体としては、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。上記の単量体以外にも、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、ビニルピリジンなどを用いることができる。これらの単量体は、それぞれ単独又は一般式(2)で示した共重合比率で2種を併用することができる。3種以上を組み合わせ使用することもできる。

【0028】

以下に一般式(7)または(8)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【化8】



【0029】

一般式(9)で表されるメルカプト基を有するシラン化合物と、一般式(7)および(8)で表される不飽和化合物とをラジカル反応させる際の反応様式は特に制限されるものではなく、ラジカル開始剤の存在下、あるいは高圧水銀灯等の照射下、例えば、バルク反応あるいは溶液反応あるいは懸濁反応(乳化反応)等を行うのが好ましい。また、重合方式についても、回分式(分割添加法や逐次添加法を含む)、半連続式または連続式など、目的に応じて適宜選択することができる。特に、不飽和化合物の分割添加法(分割チャージと称する場合もある)や逐次添加法(インクレメント法と称する場合もある)は、一般式(7)および(8)で表される不飽和化合物の単独重合を効率的に抑制することができることから好ましい重合方法である。例えば、一般式(9)で表されるメルカプト基を有するシラン化合物と一般式(7)および(8)で表される飽和化合物とをラジカル重合させる場合(モル比1:1)、重合温度条件等にもよるが、1段階でこれらをラジカル重合すると一般式(7)および(8)で表される不飽和化合物の単独重合物が10重量%程度生成する場合があることが知られている。それに対して、分割添加法を採用し、一例として3段階に分けてこれらをラジカル重合すると、同一重合温度条件等において、一般式(7)および(8)で表される不飽和化合物における単独重合物の生成量を10重量%未満に低下させることが容易にできる。

#### 【0030】

一般式(9)で表されるメルカプト基を有するシラン化合物と、一般式(7)および(8)で表される不飽和化合物との反応比率についても特に制限されるものではないが、例えば、一般式(9)で表されるメルカプト基を有するシラン化合物1モルに対して、一般式(7)および(8)で表される不飽和化合物の反応量をそれぞれ0.5~50モルの範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、かかる反応比率がこれらの範囲外となると、副反応が生じやすくなり、加水分解性シラン化合物の収率が低下する場合があるためである。したがって、一般式(7)および(8)で表される不飽和化合物の反応量を、一般式(9)で表されるメルカプト基を有するシラン化合物1モルに対して、1~45モルの範囲内の値とするのがより好ましく、5~40モルの範囲内の値とするのがさらに好ましい

。

一般式 (7) および (8) で表される不飽和化合物の反応比率についても制限されるものではないが、一般式 (7) で表される不飽和化合物の反応量を一般式 (7) および (8) で表される不飽和化合物の合計量 100 モルに対して 100 ~ 1 モルの範囲内の値とするのがより好ましく、100 ~ 5 モルの範囲内の値とするのがさらに好ましい。

#### 【0031】

また、ラジカル開始剤としては、アゾ系のラジカル開始剤または有機過酸化物が好ましく、より好ましくはアゾ系のラジカル開始剤である。具体的に、好ましいアゾ系のラジカル開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) があげられる。

なお、ラジカル開始剤の添加量を、一般式 (7) および (8) で表される不飽和化合物と、一般式 (9) で表されるメルカプト基を有するシラン化合物との合計量 100 重量部に対し、0.001 ~ 20 重量部の範囲内の値とするのが好ましく、0.1 ~ 10 重量部の範囲内の値とするのがより好ましく、0.1 ~ 5 重量部の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

#### 【0032】

一般式 (9) で表されるメルカプト基を有するシラン化合物と、一般式 (7) および (8) で表される不飽和化合物とを反応させる際の反応温度は特に制限されるものではないが、例えば、-50 ~ 200℃の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、反応温度が-50℃未満となると、これらの反応性が著しく低下する場合があるためであり、一方、反応温度が200℃を超えると、使用可能な溶媒の種類が過度に制限されたり、あるいは副反応が生じやすくなる場合があるためである。したがって、かかる反応温度を0 ~ 100℃の範囲内の値とするのがより好ましく、30 ~ 100℃の範囲内の値とするのがさらに好ましい。また、単独でのラジカル重合速度が速い不飽和化合物、例えばアクリル酸を本発明

における不飽和化合物として用いる場合、反応温度を 30～70℃の範囲内の値とするのが最も好ましい。このような反応温度とすることにより、反応速度を低下させることなく、不飽和化合物の単独重合をより効率的に抑制することができる。

### 【0033】

反応時間については、反応温度等に依るが、反応の確実性と、生産性との関係から、通常、0.5～100時間の範囲内の値とするのが好ましく、1～24時間の範囲内の値とするのがより好ましい。

### 【0034】

また、一般式(9)で表されるメルカプト基を有するシラン化合物と、一般式(7)および(8)で表される不飽和化合物とを反応させる際に、これらを均一に反応させるために、溶媒を使用することが好ましい。このような溶媒としては、乳酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ジメチルスルホキシド、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチルジグリコール、メチルプロピレングリコール、ジアセトンアルコール、メトキシプロピルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチルー3-エトキシプロピオネート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、N,N-ジメチルアセトアミド、1,3,ジメチルー2-イミダゾリジノン、メチルー3-メトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、トルエン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、クロロホルム、ヘキサン、メタノール、エタノール等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。なお、溶媒の使用量は、一般式(9)で表されるメルカプト基を持つシラン化合物と、一般式(7)および(8)で表される不飽和化合物との合計量を100重量部としたときに、1～10,000重量部の範囲内の値とするのが好ましく、50～1,000重量部の範囲内の値とするのがより好ましく、特に好ましくは50～800重量部の範囲内の値とすることである。

### 【0035】

一般式(9)で表されるメルカプト基を有するシラン化合物と、一般式(7)および(8)で表される不飽和化合物とを反応させる際の反応雰囲気は特に制限

されるものではないが、例えば、反応系内を窒素バブリングしたり、あるいは超音波により脱酸素処理を行ったのち、これらの化合物のラジカル反応を行うことが好ましい。この理由は、このように窒素中でラジカル反応を行うと、メルカプト基同士のカップリング反応に起因したジスルフィド化合物の生成を効率的に抑制することができるためである。すなわち、メルカプト基のカップリング反応が生じると着色する場合が多いが、それを有効に防止し、透明性の高い加水分解性シラン化合物を得ることができる。また、反応雰囲気に関して、反応系内に水が存在すると、ラジカル反応の段階でアルコキシ基の加水分解が自発的に進みやすいという問題がある。特に、カルボキシ基を含有する加水分解性シランをラジカル反応する場合、少量の水存在下であってもアルコキシ基の加水分解が容易に進行しやすくなる。このため、使用原料が液体の場合、例えば、モレキュラーシーブ、水素化カルシウム、硫酸マグネシウムなどの脱水剤を用いて脱水処理を施すか、あるいは必要に応じ、これらの乾燥剤の存在下、窒素中で蒸留処理を予め施すことがより好ましい。

#### 【0036】

一般式(2)で表される化合物の分子量としては、特に限定されないが、重量平均分子量として1,000~100,000が好ましく、1,000~50,000がより好ましく、1,000~30,000がさらに好ましい。

#### 【0037】

一般式(3)で示される化合物について説明する。一般式(3)で表される化合物を「化合物(3)」ともいう。



(式中、R<sup>11</sup>は1価の有機基を示す。)

上記一般式(3)において、R<sup>11</sup>は水素または1価の有機基を示し、1価の有機基としては、アルキル基、アルキレン基、アリール基などを挙げることができる。ここで、アルキル基としては、好ましくは炭素数1~5の低級アルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。アルキレン基としては、ビニル基、アリル基が例示でき

る。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

$R^{11}$ としては、低級アルキル基またはフェニル基であることが好ましい。

#### 【0038】

一般式(3)で表される化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*i*s*o*-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-*s*e*c*-ブトキシシラン、テトラ-*t*e*r*t-ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなどが挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもあるいは2種以上を同時に使用してもよい。

#### 【0039】

一般式(4)で示される化合物について説明する。一般式(4)で表される化合物を「化合物(4)」ともいう。



(式中、 $R^{12}$ は水素原子、フッ素原子または1価の有機基を表し、 $R^{13}$ は1価の有機基または有機ケイ素基を表し、 $a$ は1または2の整数を示す。)

上記一般式(4)において、 $R^{12}$ および $R^{13}$ の1価の有機基としては、アルキル基、アルキレン基、アリール基、などを挙げることができる。ここで、アルキル基としては、好ましくは炭素数1~5の低級アルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。アルキレン基としては、ビニル基、アリル基が例示できる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

また、 $R^{13}$ で示される有機ケイ素基とは、上記の1価の有機基から任意に選ばれた3つの置換基で置換された有機ケイ素基を表し、好ましくは上記の低級アルキル基またはアリール基よりなる群から選ばれる。

$R^{12}$ および $R^{13}$ は、低級アルキル基またはフェニル基であることが好ましい。

#### 【0040】

一般式(4)で表される化合物の具体例としては、トリメトキシシラン、トリ

エトキシシラン等のトリアルコキシシラン類；トリフェノキシシラン等のトリアリールシラン類；フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン等のフッ素原子に置換されたトリアルコキシシラン類；フルオロトリフェノキシシランなど、

#### 【0041】

メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン等のアルキルトリメトキシシラン類；メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等のアルキルトリエトキシシラン類；メチルトリーn-プロポキシシラン、エチルトリーn-プロポキシシラン等のアルキルトリーn-プロポキシシラン類；メチルトリーiso-プロポキシシラン、エチルトリーiso-プロポキシシラン等のアルキルトリーiso-プロポキシシラン類；メチルトリーn-ブトキシシラン、エチルトリーn-ブトキシシラン等のアルキルトリーn-ブトキシシラン類；メチルトリーsec-ブトキシシラン、エチルトリーsec-ブトキシシラン等のアルキルトリーsec-ブトキシシラン類；メチルトリーtert-ブトキシシラン、エチルトリーtert-ブトキシシラン等のアルキルトリーtert-ブトキシシラン類；メチルトリフェノキシシラン、エチルトリフェノキシシラン等のアルキルトリフェノキシシラン類；フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリーn-プロポキシシラン、フェニルトリーiso-プロポキシシラン、フェニルトリーn-ブトキシシラン、フェニルトリーsec-ブトキシシラン、フェニルトリーtert-ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、ニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -トリフロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -トリフロロプロピルトリエトキシシランなど；

#### 【0042】

ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン等のジアルキルジメトキシシラン類；ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン等のジアルキルジエトキシシラン類；ジメチルジーn-プロポキシシラン、ジエチルジー

n-プロポキシシラン等のジアルキルジ- n-プロポキシシラン類；ジメチルジ- i s o-プロポキシシラン、ジエチルジ- i s o-プロポキシシラン等のジアルキルジ- i s o-プロポキシシラン類；ジメチルジ- n-ブトキシシラン、ジエチルジ- n-ブトキシシラン等のジアルキルジ- n-ブトキシシラン類；ジメチルジ- s e c-ブトキシシラン、ジエチルジ- s e c-ブトキシシラン等のジアルキルジ- s e c-ブトキシシラン類；ジメチルジ- t e r t-ブトキシシラン、ジエチルジ- t e r t-ブトキシシラン等のジアルキルジ- t e r t-ブトキシシラン類；ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン等のジアルキルジフェノキシシラン類；ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジ-エトキシシラン、ジフェニルジ- n-プロポキシシラン、ジフェニルジ- i s o-プロポキシシラン、ジフェニルジ- n-ブトキシシラン、ジフェニルジ- s e c-ブトキシシラン、ジフェニルジ- t e r t-ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ジビニルトリメトキシシランなど；を挙げることができる。

#### 【0043】

化合物（4）として好ましい化合物は、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリー- n-プロポキシシラン、メチルトリー- i s o-プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどである。これらは、1種を単独で使用してもあるいは2種以上を同時に使用してもよい。

#### 【0044】

本発明において、（A）成分を構成する化合物（1）、（3）および（4）の組み合わせとしては、上記化合物（1）および（3）；（1）および（4）；（1）、（3）および（4）を挙げることができる。上記化合物（1）、（3）および（4）は、いずれも2種以上の化合物を併用しても良い。なお、（A）成分中、各成分を完全加水分解縮合物に換算したときに、化合物（2）は、（A）成

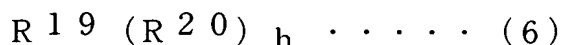
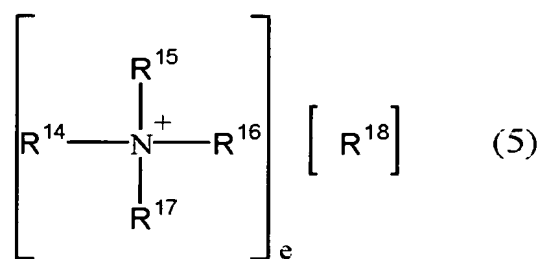


分の総量中、5～75重量%、好ましくは10～70重量%、さらに好ましくは15～70重量%である。また、化合物(1)および/または(3)は、(A)成分の総量中、95～25重量%、好ましくは90～30重量%、さらに好ましくは85～30重量%である。シリケート化合物が、(A)成分の総量中、5～75重量%であることが、得られる塗膜のCMP耐性に優れ、かつ低誘電性に特に優れる。ここで、本発明において、完全加水分解縮合物とは、(A)成分の全てが100%加水分解して、完全に縮合してシロキサン構造となったものをいう。

### 【0045】

本発明において(B)窒素オニウム塩化合物存在下加水分解することにより、塗膜の誘電率の温度依存性が少ない絶縁膜用組成物を得ることができる。本発明で使用するのことができる窒素オニウム塩化合物は、(B-1)窒素含有カチオン性基および(B-2)アニオン性基含有性基から形成される塩である。本発明において、アニオン性基としては、ハロゲンイオン、水酸基、硝酸基、カーボネート基、カルボキシル基、スルホニル基、ホスホニル基、カルボニル基およびフェノキシ基である。(B)成分としては、下記一般式(5)で表される化合物および一般式(6)で表される化合物を挙げることができる。

### 【化9】



(式中、R<sup>14</sup>～R<sup>17</sup>は同一でも異なっても良く、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のヒドロキシアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数7～16のアリールアルキル基を示し、R<sup>18</sup>はe個のアニオン性基を示し、eは1～4の整数を示し、R<sup>19</sup>は窒素原

子を含有する  $g$  個の環状カチオン性基を示し、 $R^{20}$  はハロゲン原子を含む  $f$  個のアニオン性基を示し、 $h$  は  $R^{19}$  基中のカチオン電荷を中和するために必要な  $R^{20}$  の個数を示し、 $f$  は 1～4 の整数を示し、 $g$  は 1～ $f$  の整数を示し、 $g = f * h$  である。)

#### 【0046】

上記において炭素数 1～10 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などを例示でき、炭素数 6～12 のアリール基としては、フェニル基、トリル基などを例示でき、炭素数 7～16 のアリールアルキル基としては、ベンジル基などを例示でき、ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子などを例示できる。1～4 個のアニオン性基とは、1～4 個のアニオン性基を有する化合物に由来する基であり、窒素原子を含有する  $g$  個の環状カチオン性基とは、 $g$  個の窒素原子を有する芳香族化合物、 $g$  個の窒素原子を有する複素環化合物、 $g$  個の窒素原子を有する脂肪族環化合物に由来する基である。

#### 【0047】

一般式 (5) で表される化合物としては、例えば、水酸化アンモニウム、塩化アンモニウム、酢酸アンモニウム等のアンモニウム塩類；水酸化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、硝酸テトラメチルアンモニウム、硫酸テトラメチルアンモニウム、硫酸水素テトラメチルアンモニウム、リン酸テトラメチルアンモニウム、炭酸テトラメチルアンモニウム、フェノールテトラメチルアンモニウム、酢酸テトラメチルアンモニウム、安息香酸テトラメチルアンモニウム、硫酸テトラメチルアンモニウム、フタル酸テトラメチルアンモニウム、サリチル酸テトラメチルアンモニウム、コハク酸テトラメチルアンモニウム、マレイン酸テトラメチルアンモニウム、プロピオン酸テトラメチルアンモニウム等のテトラメチルアンモニウム塩類などを挙げることができる。

#### 【0048】

一般式 (6) で表される化合物としては、水酸化ピリジニウム、塩化ピリジニウム、マレイン酸ピリジニウム等のピリジニウム塩類；ジアザビシクロオクタン塩酸塩、ジアザビシクロオクタン硝酸塩、ジアザビシクロオクタン酢酸塩等のジアザビシクロオクタン塩類；ジアザビシクロノナン塩酸塩、ジアザビシクロノナ

ン硝酸塩、ジアザビシクロノナン酢酸塩等のジアザビシクロノナン塩類；ジアザビシクロウンデセン塩酸塩、ジアザビシクロウンデセン硝酸塩、ジアザビシクロウンデセン硫酸塩、ジアザビシクロウンデセン酢酸塩、ジアザビシクロウンデセンマレイン酸塩等のジアザビシクロウンデセン塩類などを挙げることができる。これらの中で、水酸化窒素オニウム塩化合物とカルボン酸窒素オニウム塩化合物を好ましい例として挙げることができ、水酸化アンモニウム化合物とカルボン酸アンモニウム塩化合物が特に好ましい。これらの（B）成分は、1種を単独で使用してもあるいは2種以上を同時に使用してもよい。

#### 【0049】

上記（B）成分の使用量は、（A）成分の加水分解で発生するSiOH基の総量1モルに対して、通常、0.00001～1モル、好ましくは0.00005～0.5モルである。（B）分の使用量が上記範囲内であれば、反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れが少ない。なお、上記（A）成分を加水分解、縮合させる際に、（A）成分1モル当たり0.5～150モルの（C）水を用いることが好ましく、0.5～130モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が0.5モル未満であると塗膜の耐クラック性が劣る場合があり、150モルを越えると加水分解および縮合反応中のポリマーの析出やゲル化が生じる場合がある。本発明の（A）成分の加水分解時に使用する（D）沸点100℃以下のアルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールを挙げることができる。沸点100℃以下のアルコールの使用量は、（A）成分1モルに対して通常3～100モル、好ましくは5～80モルである。（A）成分を加水分解する際の濃度としては0.5～10%（完全加水分解縮合物換算）であり、より好ましくは1～8%である。また、この際の反応温度としては、通常、0～100℃、好ましくは15～90℃である。

#### 【0050】

##### 〔（A）成分の加水分解方法〕

（A）成分を加水分解するに際しては、溶媒中に（A）成分を連続的または断続的に添加して、加水分解し、縮合すればよく、特に限定されないが、（D）成分、水および（B）成分からなる混合物に、所定量の（A）成分を加えて加水分

解・縮合反応を行う方法がある。また、特開 2002-20689 記載の方法も同様に用いる事が出来る。

#### 【0051】

さらに、(A) 成分を加水分解、縮合した後、膜形成用組成物の pH を 7 以下に調整することが好ましい。pH を調整する方法としては、pH 調整剤を添加する方法、組成物中より (B) 成分を留去する方法が挙げられる。これらの方法は、それぞれ、組み合わせて用いてもよい。

#### 【0052】

ここで、上記 pH 調整剤としては、無機酸や有機酸が挙げられる。無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸などを挙げることができる。また、有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マレイン酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、リンゴ酸、グルタル酸の加水分解物、無水マレイン酸の加水分解物、無水フタル酸の加水分解物などを挙げることができる。これら化合物は、1 種を単独で使用してもあるいは 2 種以上を同時に使用してもよい。

#### 【0053】

上記 pH 調整剤による組成物の pH は、7 以下、好ましくは 1～6 に調整される。上記範囲内に pH を調整することにより、得られる組成物の貯蔵安定性が向上するという効果が得られる。pH 調整剤の使用量は、適宜選択される。

#### 【0054】

本発明の膜形成組成物は、以下の溶剤に溶かして支持体上に塗布する。使用できる溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、ジメチルイミダゾリジノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコール

モノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、イソプロパノール、エチレンカーボネート、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

上記の中でも、好ましい溶剤としてはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレンカーボネート、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、メチルイソブチルケトン、キシレン、メシチレン、ジイソプロピルベンゼンを挙げることができる。

#### 【0055】

このようにして得られる本発明の組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2～30質量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2～30質量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。

#### 【0056】

このようにして得られる本発明の絶縁膜形成用材料を、シリコンウエハ、SiO<sub>2</sub>ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際には、スピンコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。

#### 【0057】

この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05～1.5  $\mu$ m程度、2回塗りでは厚さ0.1～3  $\mu$ m程度の塗膜を形成することができる。その後

、常温で乾燥するか、あるいは80～600℃程度の温度で、通常、5～240分程度加熱して乾燥することにより、ガラス質または巨大高分子、またはその混合物の絶縁膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オープン、ファーネスなどを使用することが出来、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。

#### 【0058】

より具体的には、本発明の絶縁膜形成材料を、例えばスピンコート法により、基板（通常は金属配線を有する基板）上に塗布し、300℃以下の温度で第一の熱処理を行うことにより溶媒を乾燥させるとともに、膜形成組成物に含まれるシロキサンを架橋させ、次いで300℃より高く450℃以下の温度で第二の熱処理（アニール）を行うことにより低誘電率の絶縁膜を形成できる。第一の熱処理を300℃以下とするのは、架橋が過度に進行しないようにして架橋の度合いを調節しやすくするためであり、第二の熱処理を300℃より高く450℃以下の温度とするのは、この温度範囲がアニールにとって一般に都合がよいからである。

第一の熱処理によるシロキサンの架橋は、酸化によるSi-O-Si結合の形成によって進行するため、この第一の熱処理は大気中で有利に行うことができる。また、形成した絶縁膜の示す誘電率を調節するために架橋の度合いを調整してもよく、この架橋度合いの調整は熱処理温度と時間を調整することで行うことができる。なお、本発明の特徴である有機成分の分解は、シロキサン成分の架橋が十分起こった後に分解していると推測している。

#### 【0059】

更に本発明では、絶縁膜形成時に空孔率を制御することにより多孔質化を行うことを特徴とする。

なお、本発明において「多孔質」とは、空隙率で10vol%以上、好ましくは20vol%以上80vol%以下、より好ましくは30vol%以上70vol%以下であることを言う。

この多孔質化により、更に誘電率の低い絶縁膜、すなわち、誘電率が2.5以下、好ましくは2.1以下の多孔質膜を得ることができる。多孔質化の方法とし

ては、本発明の膜形成組成物をそのまま用いることもできるが、熱分解性またはガス反応性物質を混合し、母体の硬化後反応性物質を除去してより多孔質な材料（パイロゲル）を得ることもできる。

#### 【0060】

より具体的には、例えば、絶縁膜形成用材料に相溶または分散し、沸点または分解温度が250℃～450℃である化合物を含有させ、基板上に塗布した後、該化合物の沸点または分解温度未満の温度で加熱して、本発明の多孔絶縁膜形成組成物の一部硬化させ、ついで、該多孔化合物の沸点または分解温度以上の温度で加熱して硬化する、すなわち、沸点または分解によりガスを発生して同時に硬化することにより、多孔化する方法が挙げられる。

#### 【0061】

かかる多孔化合物としては、(a)ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物、(b)糖鎖構造を有する化合物、(c)ビニルアミド系重合体、(d)（メタ）アクリレート系重合体、(e)芳香族ビニル系重合体、(f)デンドリマー、(g)親油性化合物と分散剤、(h)超微粒子などを挙げることができる。本発明において、沸点および分解温度は1気圧下の温度を示す。

#### 【0062】

##### (a)ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物

ここで、ポリアルキレンオキサイド構造としてはポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキサイド構造などが挙げられる。具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型化合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチ

レングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げることができる。

### 【0063】

#### (b) 糖鎖構造を有する化合物

糖鎖構造を有する化合物としてはシクロデキストリン、デンプン、ショ糖エステル、オリゴ糖、グルコース、フルクトース、マンニット、デンプン糖、D-ソルビット、デキストラン、ザンサンガム、カードラン、プルラン、シクロアミロース、異性化糖、マルチトール、酢酸セルロース、セルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、キチン、キトサンを挙げることができる。

### 【0064】

本発明で使用する糖鎖構造を有する化合物は、その水酸基、またはアミノ基の一部または全部を変性することが好ましい。水酸基の化学変性としては、エーテル化、エステル化、トリアルキルシリル結合、ウレタン結合を含む変性が挙げられる。また、アミノ基の化学変性としては、アミド結合、尿素結合、イミド結合の導入が挙げられる。糖鎖構造を有する化合物のうち、分解後の孔径が小さくその制御も可能となるのでシクロデキストリンが好ましく、さらに化学変性としてはトリアルキルシリル変性やウレタン化が好ましく、特にトリメチルシリル変性が好ましい。糖鎖構造を有する化合物をトリメチルシリル基で変性するには、糖鎖構造を有する化合物にトリメチルクロロシランやトリメチルクロロシリルアセトアミドなどのトリメチルシリル化剤を反応させればよく、通常、糖鎖構造を有する化合物の水酸基の5～100%を置換すればよい。糖鎖構造を有する化合物をトリメチルシリル基で変性するには、糖鎖構造を有する化合物にトリメチルクロロシランを反応させればよく、通常、糖鎖構造を有する化合物の水酸基の5～100%を置換すればよい。糖鎖構造を有する化合物をウレタン基で結合するには、糖鎖構造を有する化合物にフェニルイソシアナートやヘキシルイソシアナートなど



のウレタン化剤を反応させればよく、通常、シクロデキストリンの水酸基の5～100%反応させればよい。

#### 【0065】

##### (c) ビニルアミド系重合体

ビニルアミド重合体としては、ポリ(N-ビニルアセトアミド)、ポリ(N-ビニルピロリドン、ポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)、ポリ(N、N-ジメチルアクリルアミド)などが挙げられる。

#### 【0066】

##### (d) (メタ) アクリレート系重合体

(メタ) アクリレート系重合体としては、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ) アクリル酸グリシジル、ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミドヒドロキシプロピル(メタ) アクリレートなどの(メタ) アクリル酸エステルを主成分としたラジカル重合性モノマーの重合体を挙げることができる。

#### 【0067】

##### (e) 芳香族ビニル系重合体

芳香族ビニル系重合体としては、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリ $\alpha$ -メチルスチレンなどが挙げられる。

##### (f) デンドリマー

デンドリマーとしては、ベンジルエーテル系、フェニルアセチレン、ポリアミン系、ポリアミド系が挙げられるが、熱分解性の観点からポリアミン系が好ましい。

#### 【0068】

##### (g) 親水性化合物と分散剤

多孔化のために、親油性化合物と分散剤を含有させてもよい。親油性化合物のみでは本発明の籠型構造のオルガノポリシロキサンと広い組成範囲で相溶しないが、分散剤と共存することによって、本発明のオルガノポリシロキサンと広い組成範囲で相溶することができる。親油性化合物としては、ポリカルボン酸エステル

、例えばジデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジドデシルフタレート、ジトリデシルフタレート、トリス（2-エチルヘキシル）トリメリテート、トリデシルトリメリテート、トリドデシルトリメリテート、テトラブチルピロメリテート、テトラヘキシルトリメリテート、テトラオクチルピロメリテート、ビス（2-エチルヘキシル）ドデカンジオエート、ビスデシルドデカンジオエートなどを挙げるができる。これらの親油性化合物を相溶させる分散剤としては、オクタノール、ラウリルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコールなどの高級アルコールを挙げるができる。分散剤としての高級アルコールの使用量は親油性化合物に対し0.1～10倍量（重量）の範囲で使用できる。

#### 【0069】

##### (h)超微粒子

超微粒子は、粒径100nm以下の重合体粒子であって、通常の乳化重合で、乳化剤の種類、乳化剤濃度、攪拌速度などで粒径を制御されたものであって、芳香族ビニル化合物、（メタ）アクリレート化合物の単量体から、粒径制御のために架橋性単量体を使用して調製されるものである。

#### 【0070】

これらの多孔質絶縁膜を得るために用いられる多孔化化合物の使用量は、本発明の式（I）の構造を有する低分子化合物または樹脂に対して通常、5～75質量%である。この範囲内において、機械的強度の低下を招くことなく、有効な誘電率低下効果が期待できる。

#### 【0071】

更に、他の多孔化方法として、中空微粒子を含有させる方法、ウェットゲル膜を非収縮乾燥させる方法、界面活性剤を鋳型として高規則性シリカ膜を形成する方法、超臨界乾燥法によるエアロゾル法等が挙げられる。

#### 【0072】

このようにして得られる層間絶縁膜は、絶縁性に優れ、塗布膜の均一性、誘電率特性、塗膜の耐クラック性、塗膜の表面硬度に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層配線基板の層

間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁防止膜などの用途に有用である。

### 【0073】

#### 【実施例】

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例中の部および％は、特記しない限り、それぞれ質量部および質量％であることを示している。また、実施例中における膜形成用組成物の評価は、次のようにして測定したものである。

### 【0074】

#### 〔誘電率〕

6 インチシリコンウエハ上に、スピコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で5分間、200℃で5分間基板を乾燥し、さらに450℃の窒素雰囲気の中で60分基板を焼成した。得られた基板上にアルミニウムを蒸着し、誘電率評価用基板を作製した。誘電率は、横川・ヒューレットパカード（株）製のHP16451B電極およびHP4284AプレジジョンLCRメーター、もしくは、ソーラトロン社製システム1296/1260を用いて、10kHzにおける容量値から算出した。

#### 〔CMP耐性〕

得られた膜を以下の条件で研磨した。

スラリー：シリカー過酸化水素系

研磨圧力：300 g/cm<sup>2</sup> 研磨時間：60秒

評価は、以下の基準にて行った。

○：変化なし

×：一部にはがれやキズがある。

### 【0075】

#### 合成例1（化合物1の合成）

500ml三口フラスコにメチルメタクリレート50g、メルカプトプロピルトリメトキシシラン3.4g、及びジメチルホルムアミド220gを入れ、65℃窒素気流下、2,2-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）0.5gを加えた。6時間攪拌しながら同温度に保った後、室温まで冷却した。水2リッ

トル中に投入したところ固体が析出した。乾燥後の重量は 52.4 g である化合物 1 を得た。GPC (ポリスチレン標準) により重量平均分子量 3000 のポリマーであり、 $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ) により末端にトリメトキシシリル基 (50.0 ppm) が導入されたポリマーであることが判明した。

#### 【0076】

##### 合成例 2

石英製セパラブルフラスコに、エタノール 471 g、イオン交換水 237 g と 25% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液 17.2 g を入れ、溶液を 55℃ に加熱し均一に攪拌した。この溶液に化合物 1 を 20 g とメチルトリメトキシシラン 34.9 g とテトラエトキシシラン 58.6 g の混合物を添加した。溶液を 55℃ に保ったまま 2 時間反応を行った。この溶液に 20% マレイン酸水溶液 28 g とプロピレングリコーモノプロピルエーテル 440 g を加え、その後、50℃ のエバポレーターを用いて溶液を 10% (完全加水分解縮合物換算) となるまで濃縮した。この溶液に酢酸エチル 300 g とイオン交換水 300 g を添加し、液々抽出を行った。上層の溶液を取り出し、50℃ のエバポレーターを用いて溶液を 10% (完全加水分解縮合物換算) となるまで濃縮し、反応液 1 を得た。

#### 【0077】

##### (実施例 1)

反応液 1 を 0.2  $\mu\text{m}$  孔径のテフロン (登録商標) 製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンコート法でシリコンウエハ上に塗布後焼成することで塗膜を得た。本塗膜の評価結果を表 1 に示す。

#### 【0078】

##### (比較例 1)

イオン交換水 237 g と 25% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液 17.2 g を入れ、均一に攪拌した。この溶液にメチルトリメトキシシラン 34.9 g とテトラエトキシシラン 58.6 g の混合物を添加した。溶液を 55℃ に保ったまま 2 時間反応を行った。この溶液に 20% マレイン酸水溶液 28 g とプロピレングリコーモノプロピルエーテル 440 g を加え、その後、50℃ のエバポレーターを用いて溶液を 10% (完全加水分解縮合物換算) となるまで濃縮した。こ

の溶液に酢酸エチル 300 g とイオン交換水 300 g を添加し、液々抽出を行った。上層の溶液を取り出し、50℃のエバポレーターを用いて溶液を10%（完全加水分解縮合物換算）となるまで濃縮し、反応液2を得た。反応液2の（A）成分100重量部に対して、ポリエチレンオキシドブロッカーポリプロピレンオキシドブロッカーポリエチレンオキシドブロック共重合体（PE-61，三洋化成社製ニュポールPE61）120重量部添加した。その溶液を0.2 $\mu$ m孔径のテフロン（登録商標）製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピコート法でシリコンウエハ上に塗布後焼成することで塗膜を得た。本塗膜の評価結果を表1に示す。

【0079】

【表1】

	誘電率	CMP耐性
実施例1	1.95	○
比較例1	2.01	×

【0080】

なお、実施例1および比較例1において形成された膜は、透過型電子顕微鏡（TEM）により観察したところ多孔質であった。また、実施例1において形成された多孔質膜の空孔の方が比較例1のものよりも均一性に優れていた。

【0081】

【発明の効果】

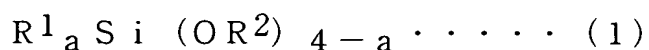
本発明によれば、半導体素子などにおける層間絶縁膜として使用するのに適した、適当な均一な厚さを有するシリコン系膜が形成可能であり、しかも耐熱性、誘電率特性に優れ、特にCMP耐性に優れた多孔性シリコン系膜を形成することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜として使用するのに適した、適当な均一な厚さを有するシリコン系膜が形成可能な、しかも耐熱性、誘電率特性に優れ、特にCMP耐性に優れた膜形成組成物及びその製造方法等を提供すること。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される化合物の加水分解物および／または縮合物を含有することを特徴とする膜形成組成物、並びに、一般式(1)で表される化合物を加水分解および／または縮合する工程を含むことを特徴とする膜形成組成物の製造方法。



(式中、 $R^1$ は少なくとも1つのヘテロ原子を有する炭素数(C)10以上の有機基を表し、 $R^2$ は1価の有機基または有機ケイ素基を表し、 $a$ は1または2の整数を表す。)

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 8 1 7 3 6
受付番号	5 0 3 0 0 4 7 6 9 3 6
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 3 月 2 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 3月25日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 8 1 7 3 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社